

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **83105914.2**

⑤① Int. Cl.³: **C 01 B 15/017**

㉔ Anmeldetag: **16.06.83**

③① Priorität: **07.07.82 DE 3225307**

⑦① Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft,**
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **18.01.84**
Patentblatt 84/3

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI NL**
SE

⑦② Erfinder: **Drauz, Karlheinz, Dr. Dipl.-Chem.,**
Flurstrasse 5, D-6463 Freigericht 1 (DE)
Erfinder: **Kleemann, Axel, Dr. Dipl.-Chem.,**
Greifenhagenstrasse 25, D-6450 Hanau 9 (DE)
Erfinder: **Wirthwein, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.,**
Fürstenbergstrasse 4, D-6450 Hanau 9 (DE)

⑤④ **Verfahren zur Herstellung wasserfreier, organischer Wasserstoffperoxidlösungen.**

⑤⑦ Die Herstellung organischer Wasserstoffperoxidlösungen, die praktisch wasserfrei waren, scheiterte bisher entweder an einem zu hohen Wassergehalt der Lösungen oder an einem zu grossen Verlust an Wasserstoffperoxid durch Zersetzung und Übergang als Destillat während der destillativen Trocknung.

Durch Auswahl bestimmter Ester in Kombination mit verhältnismäßig hohen Drucken bei der azeotropen Entwässerung konnten diese Nachteile vermieden werden.

EP 0 098 427 A1

0098427

¹ D e g u s s a Aktiengesellschaft

Weissfrauenstrasse 9

⁵ 6000 Frankfurt/Main

¹⁰ Verfahren zur Herstellung wasserfreier, organischer
Wasserstoffperoxidlösungen

Beschreibung.

¹⁵ Es ist bekannt, dass der Wassergehalt von Wasserstoff-
peroxidlösungen bei vielen Reaktionen, z.B. bei Oxyda-
tionen oder Epoxidationen, störend ist, s. z.B. Org.Re-
actions 7, 395 (1953).

So wurde schon früh versucht, anstelle von rein wäßrigen
²⁰ Lösungen von Wasserstoffperoxid entsprechende organische
Lösungen einzusetzen,

²⁵ Bei der Herstellung derartiger Lösungen zeigten sich je-
doch Schwierigkeiten:

Im allgemeinen werden zur Gewinnung organischer Wasser-
stoffperoxidlösungen wäßrige Lösungen von Wasserstoff-
peroxid als Ausgangsmaterial eingesetzt und entweder mit
³⁰ der gewünschten organischen Verbindung nur vermischt
und anschliessend durch Destillation entwässert, oder
aber die wäßrigen Lösungen wurden mit der organischen
Verbindung extrahiert und gegebenenfalls entwässert.

³⁵ In beiden Fällen wurden zwar organische Lösungen von
Wasserstoffperoxid erhalten, deren Wassergehalt aber

1stets bei ungefähr 1 Gew% oder mehr lag, siehe z.B.

DE-PS 20 38 319 und DE-PS 20 38 320, sowie US-PS

3,743,706; GB-PS 931 119.

Dabei wurde nach den Verfahren der DE-PS 20 38 319 und
5 20 38 320 versucht, das in den organischen Lösungen
vorhandene Wasser durch Destillation bei vermindertem
Druck, oder auch durch azeotrope Destillation mit einem
zusätzlichen Schleppmittel zu entfernen.

Beim Verfahren der US-PS 3,743,706 sollte das Extraktions-
10 mittel selbst als Schleppmittel für eine Azeotropdestil-
lation benutzt werden können. Nähere Einzelheiten fehlen
aber.

Auch in der GB-PS 931 119 wurde der Mischungspartner
zum azeotropen Abdestillieren des Wassers eingesetzt.

15 Nun zeigte sich aber bei der Herstellung organischer
Wasserstoffperoxidlösungen aus wäßrigen Lösungen neben
dem oftmals zu hohen Gehalt an Wasser noch ein weiterer
wesentlicher Nachteil:

Während der Wasserentfernung bei den dort verwendeten
20 Drucken wurde ein bestimmter Prozentsatz an Wasserstoff-
peroxid mit dem Destillat herausgeschleppt, der bei groß-
technischer Durchführung zu wirklichen Verlusten an Was-
serstoffperoxid führte.

Ausserdem traten weitere Verluste durch Zersetzung im
25 Sumpf auf.

Bei den Verfahren der DE-PS 20 38 319 und 20 38 320 wur-
den organische Phosphorverbindungen bzw. heterocyclische
Stickstoffverbindungen eingesetzt, bei den Verfahren der
GB-PS 931 119 und US-PS 3,743,706 aliphatische oder
30 cycloaliphatische Ester.

Während in der US-PS 3,743,706 keine Angaben über die
Durchführung einer Azeotropdestillation vorhanden sind,
wird bei den Verfahren der anderen drei genannten Patent-
35 schriften bei Drucken weit unter 100 mbar gearbeitet,
siehe die Beispiele.

1Zwar wurde in den beiden deutschen Patentschriften ganz
allgemein ein Druckbereich genannt, der unterhalb 400 mbar
lag, beim Nacharbeiten mit Triäthylphosphat bzw. N-Methyl-
pyrrolidon jedoch bei Drucken von 400 bzw. 100 mbar wur-
5den in Destillaten Wasserstoffperoxidmengen von 0,28 bzw.
0,6 Gew% und 0,26 bzw. 0,8 Gew%, in beiden Fällen bezogen
auf das Destillat, gefunden; ausserdem trat ein zusätz-
licher Verlust an Wasserstoffperoxid von 7,5 bzw. 4,1 Gew%
und 4,7 bzw. 3,9 Gew%, bezogen auf das eingesetzte Wasser-
10stoffperoxid, auf. Rechnet man die durch die Destillat-
menge ausgetragene und durch die Zersetzung verlorene
Wasserstoffperoxidmenge zusammen, so lagen bei einer De-
stillation bei 400 bzw. 100 mbar die Gesamtverluste bei
mindestens 7 - 8 Gew% an eingesetztem Wasserstoff-
15peroxid. Wird aber wesentlich tiefer, d.h. weit unter
100 mbar destilliert, so befinden sich erklärlicherweise
noch weit höhere Mengen an Wasserstoffperoxid im Destillat,
die bis über ein Gewichtsprozent, bezogen auf das Destil-
lat, gehen können; bei diesen Drucken, die als bevorzugt
20 gelten, werden aber die Beispiele durchgeführt, s. loc.cit.

Auch bei der Verwendung von aliphatischen Estern als Lö-
sungsmittel für Wasserstoffperoxid wurde die azeotrope
Entwässerung bei Drucken, die weit unterhalb 100 mbar
25 lagen, durchgeführt, s. GB-PS 931 119, Beispiel 1.

Beim Nacharbeiten der Herstellung einer Lösung von Was-
serstoffperoxid in n-Propylacetat und der azeotropen Ent-
wässerung dieser Lösung stellte sich heraus, dass das
30 Destillat mehr als 0,5 Gew% an Wasserstoffperoxid ent-
hielt bei einem Druck von 65 mm.

Nach dem Stand der Technik musste daher der Eindruck ent-
stehen, dass eine destillative Trocknung von organischen
35 Wasserstoffperoxidlösungen, die bei einem verminderten
Druck ausgeführt wurde, zwangsläufig erhebliche Verluste

- 1 an Wasserstoffperoxid bei großtechnischer Durchführung
zur Folge hatte.

Aber nicht nur der Verlust an Wasserstoffperoxid stellte
5 einen erheblichen Nachteil der bisher bekannten Verfahren
dar; es kam hinzu, dass die Destillationsrückstände in
keiner Weise wasserfrei waren:

So hatten die phosphororganischen Lösungen z.B. Rest-
wassergehalte, die zwischen 0,97 bis 9,5 Gew% lagen.

- 10 Derartige Lösungen können aber nicht zur Oxydation bzw.
Epoxydation eingesetzt werden.

Auch im einzigen Beispiel in der DE-PS 20 38320 war
der Wassergehalt 11,4 Gew% in der organischen Phase.

- 15 Aufgabe des erfindungsgemässen Verfahrens ist es also,
eine Lösung von Wasserstoffperoxid in einem organischen
Lösungsmittel herzustellen, bei deren Herstellung kein
nennenswerter Verlust an eingesetztem Wasserstoffperoxid
auftritt und deren Wassergehalt unter 0,5 Gew% liegt.

20

- Es wurde nun gefunden, dass praktisch wasserfreie, or-
ganische Lösungen von Wasserstoffperoxid aus wäßrigen
Lösungen von Wasserstoffperoxid gewonnen werden können
durch Vermischen der wäßrigen Lösungen mit Carbonsäure-
25 estern, wenn man die wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen
mit Alkyl- oder Cycloalkylestern von gesättigten alipha-
tischen Carbonsäuren, die eine Gesamtkohlenstoffzahl
von 4 - 8 besitzen und mit Wasser Azeotrope bilden, ver-
mischt und die azeotrope Entwässerung bei Drucken zwischen
30 160 bis 1000 mbar durchführt.

Bevorzugt wird die Destillation bei 200 bis 1000 mbar
ausgeführt.

35

Als bevorzugte Carbonsäureester werden genannt:

- 1 Von Essigsäure: Die Äthylester bis Hexylester.
Von Propionsäure: Die Methylester bis Pentylester.
Von Buttersäure: Die Methylester bis Butylester.
Von Valeriansäure: Die Methylester bis Propylester.
- 5 Von Capronsäure: Der Methylester und Äthylester
sowie Pivalinsäuremethyl- und äthylester.
Hierunter fallen auch sämtliche isomeren verzweigtke-
tigen Ester.

- 10 Es ist auch möglich, Gemische dieser Ester einzusetzen.

Da bei der erfindungsgemässen Herstellung praktisch was-
serfreier organischer Wasserstoffperoxidlösungen die
Entfernung des Wassers stets durch Azeotropbildung mit dem
15 Lösungsmittel erfolgt, ist der Endpunkt der Entwässerung
leicht festzustellen:
Sowie nämlich im Wasserabscheider, der der Destillations-
kolonne nachgeschaltet ist, keine Entmischung des Kon-
densates in Wasser und Lösungsmittel mehr stattfindet,
20 sondern nur noch reines Lösungsmittel übergeht, ist die
Entwässerung beendet.

Durch die erfindungsgemässe Kombination, die in der Ver-
wendung der in Anspruch 1 genannten Ester, die mit Was-
25 ser ein niedrig siedendes Azeotrop bilden, als Lösungs-
mittel und der Durchführung der azeotropen Entwässerung
bei den ebenfalls in Anspruch 1 angegebenen Drucken
besteht, wird ein Übergehen von Wasserstoffperoxid in
das Destillat sicher vermieden. Dies ist der grosse Vor-
30 teil gegenüber den Verfahren nach DE-PS 20 38 319 und
20 38 320, bei denen eine homogene wäßrig-organische
Lösung vorliegt.

35 Die Mengen an Carbonsäureestern, die mit der wäßrigen
Wasserstoffperoxidlösung gemischt werden, sind an sich

- 1 beliebig und richten sich nach dem gewünschten Gehalt von
Wasserstoffperoxid in der organischen Lösung, sowie der
sicheren Handhabung dieser Lösungen.
- 5 Allerdings ist es auch möglich, da die genannten Ester
unterhalb des Siedepunktes von Wasserstoffperoxid sie-
den, die nach der azeotropen Entwässerung angefallenen
Lösungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels noch
weiter zu konzentrieren. Auch Lösungen, deren Wasserge-
10 halt möglicherweise durch eine Zersetzung des Wasser-
stoffperoxids angestiegen sind, lassen sich als solche
oder erneut wieder entwässern und aufkonzentrieren.

Ein derartiges Aufkonzentrieren durch einfaches Ab-
15 destillieren des Lösungsmittels ist aber auf Grund des
Siedepunktes der Lösungsmittel bei den organischen
Wasserstoffperoxidlösungen entsprechend DE-PS 20 38 319
und 20 38 320 nicht möglich.
Dieses Konzentrieren wird bei Drucken von 200 bis
20 1000 mbar vorgenommen.

Das einzusetzende wäßrige Wasserstoffperoxid enthält
normalerweise die üblichen Stabilisatoren, s. ULLMANN,
Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 17, 4. Aufl.,
25 Seite 709.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet ohne jedes zu-
sätzliche Schleppmittel; das anfallende Azeotrop aus
Wasser und dem erfindungsgemäß einzusetzenden Lösungs-
30 mittel entmischt sich ohne Schwierigkeiten, so dass das
anfallende Lösungsmittel sofort wieder einsatzfähig
ist. Dies ist besonders günstig bei der kontinuierlichen
Durchführung des Verfahrens. Aufwendige Aufarbeitungs-
vorgänge fallen dadurch fort.
35

Dies ist ein weiterer Fortschritt gegenüber den Verfah-

1 ren der DE-PS 20 38 319 und 20 38 320.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich in üblichen
Destillationsvorrichtungen, wie Füllkörper- und Boden-
5 kolonnen, durchführen.

Als Werkstoffe kommen alle Materialien in Frage, die
gegenüber Wasserstoffperoxid inert sind, wie z.B. Glas,
Emaille, Aluminium, passivierter Edelstahl, bestimmte
Kunststoffe.

10

Der technische Fortschritt besteht einmal darin, dass or-
gamische Lösungen mit einem Wassergehalt, der kleiner als
0,5 Gew% ist, in einfacher Weise, z.B. ohne Zusatz wei-
terer Stoffe, hergestellt werden können.

15

Ferner lassen sich diese Lösungen ohne Zersetzungsver-
lust konzentrieren, wobei auch gegebenenfalls noch eine
Entwässerung stattfindet.

20

Ausserdem treten bei der Herstellung dieser organischen
Wasserstoffperoxidlösungen praktisch keine Verluste an
Wasserstoffperoxid auf.

Ausserdem sind die erfindungsgemäss hergestellten Lösun-
gen bemerkenswert stabil.

25

Die nachfolgenden Beispiele sollen das Verfahren weiter
erläutern:

Beispiel 1

30

Zu einer Lösung von 539,8 g H_2O_2 in 230,2 g H_2O (ent-
spricht einer 70,1 gew.-%igen wässrigen H_2O_2 -Lösung)
gibt man 890,0 g Essigsäure-n-propylester mit einem
Wassergehalt von 0,5 Gew% (entspricht 4,45 g H_2O) und
35 destilliert bei einem Vakuum von 250 mbar über eine
80 cm lange, mit Glasfüllkörpern und einem Wasserab-

1 scheider versehene Glaskolonne insgesamt 234,0 g Wasser
und 431,5 g Ester ab.

Die Sumpftemperatur steigt dabei von anfangs 62 °C
5 auf 76 °C, die Kopftemperatur erreicht einen maximalen
Wert von 47 °C.

Das abdestillierte Wasser hat einen H_2O_2 -Gehalt von
0,02 Gew%. Ein Wasserstoffperoxyd Gehalt im abdestillier-
ten Ester ist nicht nachweisbar.

10 Als Rückstand erhält man 997,5 g einer 53,95 gew.-%igen
Lösung von H_2O_2 in Essigsäure-n-propylester. Der Rest-
wassergehalt beträgt 1,65 g, entsprechend 0,16 Gew%.
Das wäßrige Kondensat wird verworfen, der abdestillierte
Essigsäure-n-propylester zurückgewonnen.

15

Beispiel 2

Von 600,0 g einer 53,9 gew.-%igen wasserfreien Lösung
von H_2O_2 in Essigsäure-n-propylester, hergestellt nach
20 Beispiel 1, werden bei 250 mbar 124,5 g reiner Essig-
säure-n-propylester abdestilliert.

Im Destillationssumpf verbleiben eine Lösung von
323,0 g H_2O_2 in 152 g Ester, was einer 68,0 gew.-%igen
wasserfreien Lösung von H_2O_2 in Essigsäure-n-propylester
25 darstellt.

Beispiel 2 zeigt also, dass sich niedriger konzentrierte
organische Lösungen von Wasserstoffperoxyd einfach auf-
konzentrieren lassen.

30

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 819,0 g H_2O_2 in 351 g Wasser (ent-
spricht einer 70,0 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung)
gibt man 1500 g Essigsäure-isopropylester mit einem Was-
35 sergehalt von 0,05 Gew% (entspricht 0,75 g Wasser) zu und
destilliert bei einem Vakuum von 300 - 280 mbar analog

1 Beispiel 1 insgesamt 351,2 g H_2O und 552,2 g Ester ab.

Die Sumpftemperatur lag dabei zwischen 60 und 62 °C,
die Kopftemperatur erreicht einen maximalen Wert von
5 44 °C. Das abdestillierte Wasser hat einen H_2O_2 -Gehalt
von $\leq 0,01$ Gew%, der abdestillierte Ester wies kein
 H_2O_2 auf.

Als Rückstand erhält man 1777 g einer 46,09 gew.-%igen
10 Lösung von H_2O_2 in Essigsäure-isopropylester.
Der Restwassergehalt beträgt 0,559, entsprechend
0,031 Gew%.

Beispiel 4

15 Zu einer Lösung von 406,7 g H_2O_2 in 172,6 g H_2O (ent-
spricht einer 70,2 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung)
gibt man 667,5 g Essigsäureethylester mit einem Wasser-
gehalt von 0,02 Gew% (entspricht 0,13 g H_2O) zu und
20 destilliert bei einem Vakuum von 600 mbar - analog Bei-
spiel 1 - 172,0 g H_2O ab. Im Verlauf der Azeotropde-
stillation werden nochmals 348,0 g Essigsäureethylester
mit einem Anteil von 0,07 g H_2O zugegeben und der Druck
auf 400 mbar abgesenkt. Bei diesem Druck beträgt die
25 Sumpftemperatur am Ende 73 °C, die Kopftemperatur 40 °C.
Es werden insgesamt 558,3 g Essigsäureethylester ab-
destilliert.

Das abdestillierte Wasser hat einen H_2O_2 -Gehalt von
 $< 0,01$ Gew%; der abdestillierte Ester war frei von
30 Wasserstoffperoxid.

Als Rückstand erhält man 964,9 g einer 42,1 gew.-%igen
Lösung von H_2O_2 in Essigsäureethylester. Der Restwasser-
gehalt beträgt 0,8 g, entsprechend 0,083 Gew%.

1 Beispiel 5

Von 550,5 g einer 42,1 gew.-%igen wasserfreien Lösung von H_2O_2 in Essigsäureethylester - hergestellt nach Beispiel 4 - werden bei 400 mbar 178,0 g reiner Essigsäureethylester abdestilliert.

5 Im Destillationssumpf verbleiben 231,7 g H_2O_2 in 140,7 g Ester, was einer 62,2 gew.-%igen wasserfreien Lösung von H_2O_2 in Essigsäureethylester entspricht.
10 Auch diese niedriger konzentrierte Wasserstoffperoxid-lösung liess sich in einfacher Weise aufkonzentrieren.

Beispiel 6

Zu einer Lösung von 406,6 g H_2O_2 in 172,6 g H_2O (entspricht einer 70,2 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung)
15 gibt man 879,5 g Propionsäuremethylester mit einem Wassergehalt von 1,78 Gew% (entspricht einem Anteil von 15,7 g H_2O) und destilliert bei einem Vakuum von 600 bis 400 mbar insgesamt 188,0 g H_2O und 361,8 g
20 Ester ab.

Die Sumpftemperatur steigt von anfangs 56 °C auf 73 °C an, das Azeotrop geht bei 39 - 44 °C über. Das abdestillierte Wasser hat einen H_2O_2 -Gehalt von < 0,01 Gew%;
25 der abdestillierte Ester war frei von Wasserstoffperoxid.

Als Rückstand erhält man 920,7 g einer 43,78 gew.-%igen Lösung von H_2O_2 in Propionsäuremethylester.
Der Restwassergehalt beträgt 0,3 g, entsprechend
30 0,03 Gew%.

Beispiel 7

Zu einer Lösung von 406,5 g H_2O_2 in 171,4 g H_2O (entspricht einer 70,34 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung)
35 gibt man 1157,7 g Propionsäureethylester mit einem Wassergehalt von 0,085 Gew% (entspricht 0,98 g H_2O) zu

1 und destilliert insgesamt 172,0 g H_2O und 709,2 g Ester
bei einem Druck von 200 mbar ab.

Die Sumpftemperatur steigt von anfangs 56,5 °C auf
66,5 °C an. Das abdestillierte Wasser hat einen H_2O_2 -Ge-
5 halt von 0,01 Gew%; Wasserstoffperoxid konnte im abde-
stillierten Ester nicht nachgewiesen werden.

Als Rückstand erhält man 850,8 g einer 47,3 gew.-%igen
Lösung von H_2O_2 in Propionsäureethylester. Der Rest-
10 wassergehalt beträgt 0,38 g, entsprechend 0,04 Gew%.

Beispiel 8

Zu einer Lösung von 405,9 g H_2O_2 in 174,0 g H_2O (ent-
spricht einer 70,0 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung)
15 gibt man 666,7 g Pivalinsäureethylester und 520,0g Essig-
säureethylester zu. Das Estergemisch hat einen Wasserge-
halt von 0,05 Gew% (entspricht 0,59 g H_2O) und destil-
liert bei einem Vakuum von 600 mbar - analog Beispiel 4 -
20 173,5 g H_2O und 273,7 g Ester ab.
Die Sumpftemperatur erreicht 72 °C, die Kopf-temperatur
39 °C.

Das abdestillierte Wasser hat einen H_2O_2 -Gehalt von
< 0,01 Gew%; der abdestillierte Ester war wasserstoff-
25 peroxidfrei.

Als Rückstand erhält man 1314,0 g einer 30,8 gew.-%igen
Lösung von H_2O_2 in einem Gemisch Essigsäureethylester/
Pivalinsäureethylester.
30 Der Restwassergehalt beträgt 1,1 g, entsprechend
0,08 Gew%.

Beispiel 9

Zu einer Lösung von 406,9 H_2O_2 in 172,8 g H_2O (ent-
spricht einer 70,2 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2 -Lösung)
35 gibt man 440,0 g Essigsäure-n-butylester und 622,6 g

- 1 Essigsäure-n-propylester. Das Estergemisch hat einen Wassergehalt von 0,06 Gew% (entspricht 0,5 g H_2O). Bei 250 mbar werden - analog Beispiel 1 - 314,1 g Ester und 172,5 g H_2O abdestilliert.
- 5 Die Sumpftemperatur erreicht 78,5 °C, die Kopf­temperatur 46,5 °C; das abdestillierte H_2O hat einen H_2O_2 -Gehalt von < 0,01 Gew%; die abdestillierte, organische Phase war frei von Wasserstoffperoxid.
- 10 Als Rückstand erhält man 1155 g einer 35,12 gew.-%igen Lösung von H_2O_2 in einem Gemisch Essigsäure-n-propyl- und Essigsäure-n-butylester. Der Restwassergehalt beträgt 0,8 g, entsprechend 0,07 Gew%.

15

Beispiel 10

Stabilitätstest im Lagerversuch:

Wasserfreie Lösungen von H_2O_2 in gesättigten Carbon-säureestern werden 3 bzw. 6 Monate gelagert.

20

Jeweils 500 ml einer Lösung von H_2O_2 im Ester werden in einer 2 l Kunststoffflasche (Polyäthylen) bei Temperaturen zwischen 20 und 25 °C gelagert.

Der H_2O_2 -Gehalt wird zu Beginn und am Ende der Lagerzeit potentiometrisch bestimmt.

25

6-Monate-Lagerversuch

30

35

¹ 6-Monate-Lagerversuch

	Lösungen von H_2O_2 in	H_2O_2 -Konz. zu Beginn (Gew%)	H_2O_2 -Konz. am Ende (Gew%)	Abnahme (Gew%)
5	Essigsäure- ethylester	25,58	25,12	0,46
	Essigsäure- propylester	28,00	27,63	0,37
10	Essigsäure- n-butylester/ Essigsäure- n-propylester	23,16	22,88	0,28
	Propionsäure- methylester	31,10	30,59	0,51
15	Propionsäure- ethylester	29,57	29,11	0,46

3-Monate-Lagerversuch

	Lösungen von H_2O_2 in	H_2O_2 -Konz. zu Beginn (Gew%)	H_2O_2 -Konz. am Ende (Gew%)	Abnahme (Gew%)
20	Essigsäure- ethylester	42,12	41,68	0,46
25	Essigsäure- propylester	53,39	52,91	0,48
	Essigsäure- n-butylester/ Essigsäure- n-propylester	35,12	34,71	0,41
30	Propionsäure- methylester	43,78	43,25	0,53
	Propionsäure- ethylester	47,28	46,89	0,39

15. Juni 1983
PAT/Dr. Schae-U

1 Im Prinzip können alle wässrigen Wasserstoffperoxidlösungen bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden. Als günstig erwiesen sich aber Lösungen von etwa 35 - 70 Gew.-%.

5

Bei geringer konzentrierten Lösungen muss zu viel Wasser abdestilliert werden und bei höher konzentrierten Wasserstoffperoxidlösungen könnten sicherheitstechnische Aspekte in Betracht kommen.

10

15

20

25

30

35

1 D e g u s s a Aktiengesellschaft

Weissfrauenstrasse 9

5 6000 Frankfurt/Main

10 Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung von praktisch wasserfreien, organischen Lösungen von Wasserstoffperoxid aus wäßrigen Lösungen von Wasserstoffperoxid durch deren Vermischen mit Carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, dass man die wäßrigen Wasserstoffperoxidlösungen mit Alkyl- oder Cycloalkylestern von gesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die eine Gesamtkohlenstoffzahl von 4 - 8 besitzen und mit Wasser Azeotrope bilden, vermischt und die azeotrope Entwässerung bei Drucken zwischen 160 bis 1000 mbar durchführt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die azeotrope Entwässerung bei 200 bis 1000 mbar durchführt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die nach der azeotropen Destillation anfallenden organischen Lösungen von Wasserstoffperoxid durch Abdestillieren des Lösungsmittels bei 200 bis 1000 mbar aufkonzentriert.
- 4.) Organische Wasserstoffperoxidlösungen in Alkyl- oder Cycloalkylestern von gesättigten aliphatischen

- 1 Carbonsäuren mit einer Gesamtkohlenstoffzahl von
4 - 8 mit einem Wassergehalt von weniger als
0,5 Gew%.

5

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0098427
Nummer der Anmeldung

EP 83 10 5914

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	FR-A-2 018 153 (DEGUSSA) * Seite 2, Zeilen 1-27 *	1-4	C 01 B 15/017
A	FR-A-2 090 242 (DEGUSSA) * Patentansprüche 1-11 *	1-4	
A	DE-B-2 125 159 (DEGUSSA) * Ansprüche 1-3 *	1-4	
A	DE-B-1 262 982 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) * Ansprüche 1-3 *		
A	FR-A-2 070 119 (DEGUSSA) * Anspruch 1 *		
A	DE-A-2 041 124 (DEGUSSA) * Ansprüche 1-4 * & US-A-3743706 (Kat. D)		
D,A	DE-B-2 038 320 (BAYER AG)		
D,A	DE-A-2 038 319 (FARBENFABRIKEN BAYER)		
D,A	GB-A- 931 119 (CIBA LTD.)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 15-09-1983	Prüfer ASSOGNA R.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			